

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



553217

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Oktober 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/092291 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:
C10M 105/52, 105/54, 105/18, 105/06

C09G 3/00,

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003755

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. April 2004 (08.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 17 198.3 15. April 2003 (15.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GOTTENMÜLLER, Ralf [DE/DE]; Schönbergstrasse 35, 65199 Wiesbaden (DE). SCHMITT, Norbert [DE/DE]; Altendorfer Strasse 1, 84508 Burgkirschen (DE). PROBST, Anton [DE/DE]; Erlenstrasse 15, 84567 Erlbach (DE). SCHMID, Robert [DE/DE]; Frauenhoferstrasse 3, 84524 Neuötting (DE).

(74) Anwalt: PACZKOWSKI, Marcus; Clariant Service GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PARTIALLY FLUORINATED LUBRICANTS FOR SOLID SURFACES

(54) Bezeichnung: TEILFLUORIERT E GLEITMITTEL FÜR FESTE OBERFLÄCHEN

(57) Abstract: Disclosed is a lubricant for solid surfaces, especially skis, comprising a partially fluorinated compound of formula $RF-(A)_a-(O)_b-(B)_c-(D)_d-(RF)_e$, wherein RF represents a perfluorinated radical of formula $F(CF_2)_n$, n represents a number between 1 and 20, A represents C_1 - C_{30} alkylene, preferably C_1 - C_{18} alkylene, B represents arylene having 6 to 14 C atoms or a saturated or unsaturated monocyclic or polycyclic hydrocarbon having 3 to 30, preferably 3 to 18, C atoms, D represents hydrogen or C_1 - C_{30} alkyl, preferably C_1 - C_{18} alkyl, a represents zero or 1, b, c, and d represent zero, 1, or 2, and e represents zero or 1 provided that b and c do not simultaneously represent zero.

(57) Zusammenfassung: Gleitmittel für feste Oberflächen, insbesondere für Ski, enthaltend eine teilfluorierte Verbindung der Formel (1): $RF-(A)_a-(O)_b-(B)_c-(D)_d-(RF)_e$ wobei RF ein perfluorierter Rest der Formel $F(CF_2)_n$, n eine Zahl von 1 bis 20, A C_1 - C_{30} -vorzugsweise C_1 - C_{18} -Alkylen, B Arylen mit 6 bis 14 C-Atomen oder einen gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Kohlenwasserstoff mit 3 bis 30, vorzugsweise 3 bis 18 C-Atomen, D Wasserstoff oder C_1 - C_{30} -vorzugsweise C_1 - C_{18} -Alkyl, a Null oder 1, b, c und d Null, 1 oder 2 und e Null oder 1 bedeutet, mit der Massgabe, dass b und c nicht gleichzeitig Null bedeuten.

WO 2004/092291 A1

TEILFLUORIERTE GLEITMITTEL FÜR FESTE OBERFLÄCHEN

- 5 Die Erfindung betrifft die Verwendung teilfluorierter Verbindungen als Gleitmittel für Ski.

Skiwachse werden eingesetzt um die Gleiteigenschaften von Ski zu verbessern. Konventionelle Skiwachse enthalten im allgemeinen höhermolekulare

- 10 Kohlenwasserstoffe wie Paraffine, Fettsäuren, Fettsäureester und Fettalkohole oder Mischungen dieser und ähnlicher Verbindungen. Als äußerst effektive Skiwachse haben sich bestimmte fluoriierte Verbindungen erwiesen, die besonders im Hochleistungssport zum Einsatz kommen. Der Grund für die hohe Effektivität fluorierter Wachse ist die Beschichtung des Skis mit einer fluorierten
- 15 Oberfläche mit sehr niedriger Oberflächenspannung, wodurch die Reibung stark vermindert wird. Durch Beschichten mit Fluorchemikalien lässt sich die Oberflächenspannung von z.B. Polyethylen (31 dyn/cm) auf Werte von 6-18 dyn/cm herabsetzen. Der Wert von 6 dyn/cm wird bei einer Oberfläche erreicht, die aus perfekt orientierten CF₃-Gruppen aufgebaut ist.

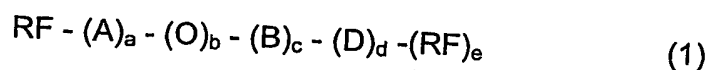
20

- Es sind bereits einige fluoriierte Verbindungen bekannt, die als Gleitmittel für Ski eingesetzt werden können. WO 89/10950 beschreibt beispielsweise den Zusatz von PTFE-Mikropulver zu nicht fluorierten Skiwachsen. Das Molgewicht des PTFE liegt bevorzugt bei 50.000 - 400.000 g/mol und die Teilchengroße bei kleiner
- 25 15 µm. In EP 0 132 879 wird die Synthese von längerkettigen Perfluoralkanen der Formel F(CF₂)_nF beschrieben, sowie deren Verwendung als Gleitmittel für Oberflächen. In EP 0 444 752 wird die Verwendung fluorierter Diblockverbindungen der allgemeinen Formel F(CF₂)_n-(CH₂)_mH mit n = 3-15 und m = 5-23 als Skiwachs beschrieben. Diese Verbindungen weisen den Vorteil auf,
- 30 dass sie durch den Kohlenwasserstoffblock mit nicht fluorierten Paraffin-Wachsen verträglich sind. DE 4 139 765 beschreibt Oligomere von fluorierten Olefinen der Formel F(CF₂)_n-CH=CH₂. Das Produkt kann durch radikalische Oligomerisierung der genannten Olefine hergestellt werden und eignet sich als Schmier- und

Gleitmittel für verschiedene Oberflächen. In US 5,502,225 und DE 100 29 623 werden fluorhaltige oligomere Urethane beschrieben, die durch Addition von fluorfreien Isocyanaten und fluorierten Alkoholen als wesentliche Komponenten erhalten werden. EP 0 421 303 beschreibt die Verwendung teilfluorierter Polyacrylate. Die Herstellung erfolgt durch radikalische Copolymerisation von fluorierten Acrylaten wie z.B. 2-Perfluoralkylethyl-acrylat mit nichtfluorierten Monomeren wie z.B. langkettigen Fettalkoholacrylaten. Skiwachse können außerdem mit verschiedenen Zusätzen versehen werden, um die durch die Reibung entstehende elektrostatische Aufladung zu verhindern, die zu einem Anhaften eines Wasserfilms führen kann. So beschreibt CH 660 018 beispielsweise die Verwendung von Graphit zur Erhöhung der Leitfähigkeit.

Es wurde nun gefunden, dass bestimmte teilfluorierte Verbindungen, überraschend ebenfalls als Skiwachse eingesetzt werden können. Es handelt sich um Kopplungsprodukte eines oder mehrerer Perfluoralkylreste mit einem fluorfreien Alkyl- oder Arylrest. Das Kopplungsprodukt darf außer aus Sauerstoffatomen in Form von Etherbindungen ausschließlich aus den Elementen Fluor, Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut sein. Der fluorfreie Alkyl- oder Arylrest muss, sofern keine Etherbindung enthalten ist, mindestens ein mono- oder polycyclisches Strukturelement aufweisen, das gesättigt, ungesättigt, aromatisch, evtl. verzweigt und mono- oder bifunktionell sein kann.

Gegenstand der Erfindung sind Gleitmittel für feste Oberflächen, die eine teilfluorierte Verbindung der Formel 1



enthalten, wobei

RF ein perfluorierter Rest der Formel $\text{F}(\text{CF}_2)_n$,

n eine Zahl von 1 bis 20,

A C_1 - C_{30} -, vorzugsweise C_1 - C_{18} -Alkylen,

B Arylen mit 6 bis 14 C-Atomen oder einen gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Kohlenwasserstoff mit 3 bis 30, vorzugsweise 3 bis 18 C-Atomen,

D Wasserstoff oder C_1-C_{30} -, vorzugsweise C_1-C_{18} -Alkyl,

5 a Null oder 1,

b, c und d Null, 1 oder 2 und e Null oder 1 bedeutet, mit der Maßgabe, dass b und c nicht gleichzeitig Null bedeuten.

Bevorzugt sind Verbindungen der oben genannten Formel, worin $a = 1$, $b = 0$,

10 c = 1, d = 1, D = H und e = 0 ist, wobei die restlichen Symbole die oben genannten Bedeutungen haben.

Die Synthese der Verbindungen der obigen Formel kann prinzipiell auf mehrere Arten erfolgen. Am gebräuchlichsten ist die Addition von Perfluoralkyliodiden an

15 olefinische Doppelbindungen, z.B. radikalisch oder metallkatalysiert und Substitutionsreaktion von Perfluoralkyliodiden an aromatischen Systemen, die z.B. metallkatalysiert durchgeführt werden. Selbstverständlich sind auch andere, hier nicht genannte, dem Fachmann aber hinreichend bekannte Arten, Perfluoralkylreste mit fluorfreien Verbindungen zu verknüpfen, möglich.

20

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die oben beschriebenen Verbindungen hervorragend zur Beschichtung von Ski zur Verbesserung der Gleiteigenschaften geeignet sind. Der Effekt lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass die Fluorreste sich zur Luft hin orientieren und durch die so

25 gebildete CF_3 -Oberflächenbelegung eine energiearme Oberfläche mit sehr niedriger Oberflächenspannung und zugleich guten Gleiteigenschaften entsteht.

Je nach Schnee und Wetterbedingungen sind die Anforderungen an die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Skiwachses stark

30 unterschiedlich. Durch geeignete Wahl des fluorierten- und des fluorfreien Wirkstoffteils lassen sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften in weiten Grenzen leicht variieren und an die Erfordernisse anpassen. Es können auch Kombinationen von zwei oder mehreren der beschriebenen Wirkstoffe eingesetzt

werden. Langkettige Perfluoralkylreste $\geq C_8F_{17}$ erhöhen z.B. die Härte des Wirkstoffs. Durch den vorhandenen fluorfreien Teil kann zudem eine Mischbarkeit bzw. Verträglichkeit mit fluorfreien Skiwachsen erzielt werden.

- 5 Die beschriebenen Verbindungen können in an sich bekannter Weise auf die Gleitfläche des Ski aufgebracht werden beispielsweise durch Aufschmelzen dieser Verbindungen, somit sie in fester Form vorliegen, mit einem heißen Eisen und Auftrag auf den Ski. Alternativ hierzu können die beschriebenen Verbindungen als Lösung in einem oder mehreren organischen Lösemitteln, vorzugsweise in einer
- 10 Konzentration von 0,5 - 5 % oder als Feststoff auf den Ski aufgebracht werden. Soll das Wachs in Form einer Lösung verwendet werden, muss ein geeignetes Lösungsmittel gewählt werden, abhängig vom Fluorgehalt. Bei hohem Fluorgehalt kann es erforderlich sein fluorierte Lösemittel wie z.B. Perfluorhexan, 1H-Perfluorhexan oder Frigen-Typen zu verwenden. Bei niedrigem Fluorgehalt
- 15 eignen sich auch nicht fluorierte Lösemittel wie z.B. Ethylacetat, Butylacetat oder THF. Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren Lösungsmitteln eingesetzt werden. Weiterhin ist es möglich den Wirkstoff in Form einer Suspension oder Dispersion anzuwenden. Die beschriebenen fluorierten Verbindungen können allein oder in Mischung mit anderen fluorierten oder
- 20 nichtfluorierten Skiwachsen kombiniert werden.

Die beschriebenen fluorierten Wirkstoffe eignen sich nicht nur als Skiwachse, sondern außerdem zur Beschichtung von Oberflächen der verschiedensten Art wie z.B. Metall, Kunststoff und Glas. Durch die Beschichtung wird ein hydro- und

25 oleophober Film auf die entsprechende Oberfläche aufgebracht, der die Reibung stark herabsetzt.

Beispiele

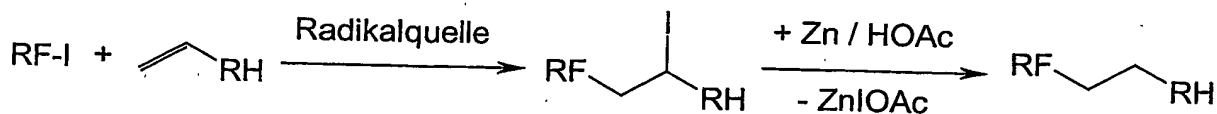
30 Synthese

Die Verbindung 1 – 6 wurden synthetisiert durch radikalische Addition von Perfluoralkyliodid an C-C Doppelbindungen mit nachfolgender

Hydrodehalogenierung, nach Reaktionsschema I und folgender allgemeinen Vorschrift.

Reaktionsschema I:

5



Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Verbindungen 1 – 6:

- 10 Perfluoralkyliodid und Olefinkomponente werden im Molverhältnis 1:1 mit 5 Mol-% Percarbonat bzw. Peroxyd Radikalstarter (z.B. Dilaurylperoxyd) 2 h bei 100-110°C reagiert. Dann werden weitere 5 Mol-% Radikalstarter zugegeben und erneut 2 h bei 100-110°C reagiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die 1,5-fache Masse Isopropanol, die 0,5-fache Masse Essigsäure sowie 150 Mol-% Zinkpulver
- 15 zugegeben und 1 h gerührt. Dann werden weitere 3 h unter Rückflussbedingungen reagiert. Nach Abfiltrieren unlöslicher Anteile wird das Lösemittel abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum von nicht umgesetzte Edukte und Nebenprodukte befreit. Die Reinheit des Produkts liegt zwischen 85 und 95 %.

20

Synthese von Verbindung 7

Verbindung 7 wurde nach einer Vorschrift aus „J.Org.Chem. 6, (2002), S.7185-7192“ durch Kopplung von 2 Mol RFI und einem Mol Biphenyl mit Kupfer in DMSO als Lösemittel hergestellt.

25

Synthese von Verbindung 8

Verbindung 8 wurde nach einer Vorschrift aus „Organikum, Wiley-VCH, 21. Auflage, 2001, S.375“ durch Friedel-Crafts Alkylierung von Perfluoralkylpropylchlorid (Hergestellt durch Umsetzung von 3-Perfluoralkyl-1-propanol und Thionylchlorid) und Decylbenzol katalysiert mit Aluminiumchlorid

30 hergestellt.

Synthese von Verbindung 9

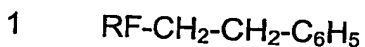
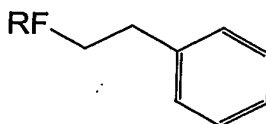
Verbindung 9 wurde nach einer Vorschrift in Anlehnung an „Organikum, Wiley-VCH, 21. Auflage, 2001, S.239“ durch Umsetzung von Perfluoralkylpropyltosylat (Hergestellt durch Umsetzung von 3-Perfluoralkyl-1-propanol mit

- 5 p-Toluolsulfonsäurechlorid) und Dodecylphenol in Aceton mit Kaliumcarbonat hergestellt.

Beispiele

10 Verbindung 1:

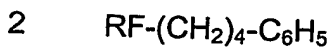
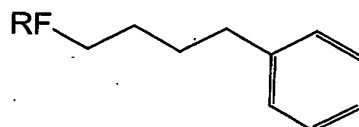
Produkt aus RFI ($\text{RF} = \text{F}(\text{CF}_2)_n$, $n = 63\% \text{ } 10, 30\% \text{ } 12, 7\% \geq 14$) und Styrol



15

Verbindung 2:

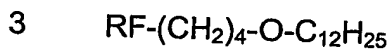
Produkt aus RFI ($\text{RF} = \text{F}(\text{CF}_2)_n$, $n = 63\% \text{ } 10, 30\% \text{ } 12, 7\% \geq 14$) und 4-Phenyl-1-buten



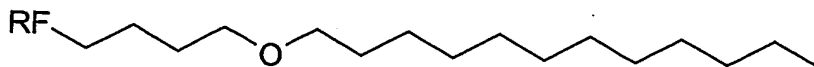
20

Verbindung 3:

Produkt aus RFI ($\text{RF} = \text{F}(\text{CF}_2)_n$, $n = 8$) und 3-Butenyl-dodecylether



25



Verbindung 4:

Produkt aus RFI ($\text{RF} = \text{F}(\text{CF}_2)_n$, $n = 63\% \text{ } 10, 30\% \text{ } 12, 7\% \geq 14$) und β -Pinen

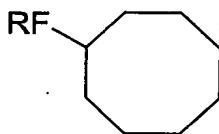


4 RF- β -Pinen

5

Verbindung 5:

Produkt aus RFI ($\text{RF} = \text{F}(\text{CF}_2)_n$, $n = 63\% \text{ } 10, 30\% \text{ } 12, 7\% \geq 14$) und Cycloocten

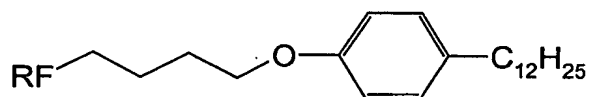


5 RF-Cycloocten

10

Verbindung 6:

Produkt aus RFI ($\text{RF} = \text{F}(\text{CF}_2)_n$, $n = 8$) und 3-Butenyl-(Dodecylphenyl)ether

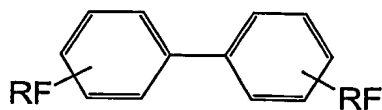


6 RF-(CH_2)₄-O-C₆H₄-C₁₂H₂₅

15

Verbindung 7:

Produkt aus 2 mol RFI ($\text{RF} = \text{F}(\text{CF}_2)_n$, $n = 8$) und 1 mol Biphenyl

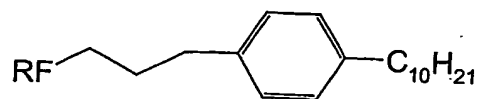
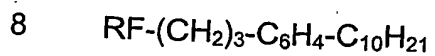


7 RF-C₆H₄-C₆H₄-RF

20

Verbindung 8:

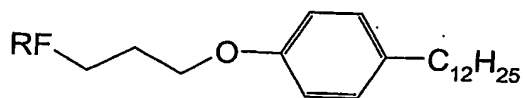
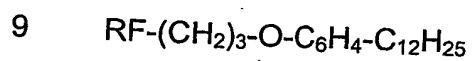
Produkt aus Perfluoralkylpropylchlorid und Decylbenzol ($\text{RF} = \text{F}(\text{CF}_2)_n$, $n = 7\% \text{ } 6, 63\% \text{ } 8, 28\% \text{ } 10, 2\% \geq 12$).



Verbindung 9:

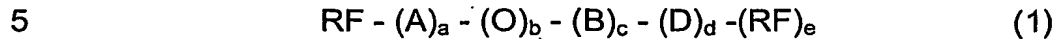
Produkt aus Perfluoralkylpropyltosylat und Dodecylphenol (RF = F(CF₂)_n,

5 n = 7 % 6, 63 % 8, 28 % 10, 2 % ≥12).



Patentansprüche:

1. Gleitmittel für feste Oberflächen, enthaltend eine teilfluorierte Verbindung der Formel 1



wobei

RF ein perfluorierter Rest der Formel $\text{F}(\text{CF}_2)_n-$,

n eine Zahl von 1 bis 20,

10 A C_1 - C_{30} -, vorzugsweise C_1 - C_{18} -Alkylen,

B Arylen mit 6 bis 14 C-Atomen oder einen gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Kohlenwasserstoff mit 3 bis 30, vorzugsweise 3 bis 18 C-Atomen,

D Wasserstoff oder C_1 - C_{30} -, vorzugsweise C_1 - C_{18} -Alkyl,

15 a Null oder 1,

b, c und d Null, 1 oder 2 und e Null oder 1 bedeutet, mit der Maßgabe, dass b und c nicht gleichzeitig Null bedeuten.

20 2. Gleitmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Verbindung der Formel 1 enthalten, wobei $a = 1$, $b = 0$, $c = 1$, $d = 1$, $D = \text{H}$ und $e = \text{O}$ ist und die restlichen Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

25 3. Gleitmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Skiwachs handelt.

4. Gleitmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gleitmittel als Feststoff, als Lösung oder als Dispersion vorliegt.

30 5. Gleitmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gleitmittel weitere fluorierte oder nichtfluorierte Gleitmittel enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09G3/00 C10M105/52 C10M105/54 C10M105/18 C10M105/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09G C10M C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 0 421 303 A (ASICS CORP ; ASAHI GLASS CO LTD (JP)) 10 April 1991 (1991-04-10) cited in the application page 2, line 51 - page 3, line 2 claims 1,2 | 1,3-5 |
| X | DD 246 788 A (ADW DDR INST KOSMOSFORSCHUNG) 17 June 1987 (1987-06-17) claim 1; examples 1,3,4,11 | 1 |
| X | WO 98/12286 A (MINNESOTA MINING & MFG) 26 March 1998 (1998-03-26) page 2, line 21 - line 25 page 4, line 19 - page 5, line 8 | 1 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 August 2004

Date of mailing of the international search report

16/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Matthijssen, J-J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003755

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0421303 | A | 10-04-1991 | JP 1978748 C | 17-10-1995 |
| | | | JP 3115395 A | 16-05-1991 |
| | | | JP 7000791 B | 11-01-1995 |
| | | | JP 1978750 C | 17-10-1995 |
| | | | JP 3157495 A | 05-07-1991 |
| | | | JP 7000792 B | 11-01-1995 |
| | | | JP 2108668 C | 21-11-1996 |
| | | | JP 3157496 A | 05-07-1991 |
| | | | JP 7076351 B | 16-08-1995 |
| | | | JP 1978751 C | 17-10-1995 |
| | | | JP 3157497 A | 05-07-1991 |
| | | | JP 7000793 B | 11-01-1995 |
| | | | JP 2055296 C | 23-05-1996 |
| | | | JP 3157494 A | 05-07-1991 |
| | | | JP 7076350 B | 16-08-1995 |
| | | | EP 0421303 A2 | 10-04-1991 |
| | | | US 5131674 A | 21-07-1992 |
| DD 246788 | A | 17-06-1987 | DD 246788 A1 | 17-06-1987 |
| WO 9812286 | A | 26-03-1998 | US 5839311 A | 24-11-1998 |
| | | | AU 4057197 A | 14-04-1998 |
| | | | CA 2264784 A1 | 26-03-1998 |
| | | | DE 69727689 D1 | 25-03-2004 |
| | | | EP 0931125 A1 | 28-07-1999 |
| | | | JP 2001500560 T | 16-01-2001 |
| | | | KR 2000036157 A | 26-06-2000 |
| | | | TW 462986 B | 11-11-2001 |
| | | | WO 9812286 A1 | 26-03-1998 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/003755

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09G3/00 C10M105/52 C10M105/54 C10M105/18 C10M105/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09G C10M C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | EP 0 421 303 A (ASICS CORP ; ASAHI GLASS CO LTD (JP)) 10. April 1991 (1991-04-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 51 - Seite 3, Zeile 2 Ansprüche 1,2 | 1,3-5 |
| X | DD 246 788 A (ADW DDR INST KOSMOSFORSCHUNG) 17. Juni 1987 (1987-06-17) Anspruch 1; Beispiele 1,3,4,11 | 1 |
| X | WO 98/12286 A (MINNESOTA MINING & MFG) 26. März 1998 (1998-03-26) Seite 2, Zeile 21 - Zeile 25 Seite 4, Zeile 19 - Seite 5, Zeile 8 | 1 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. August 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/08/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Matthijssen, J-J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003755

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0421303 A | 10-04-1991 | JP 1978748 C | 17-10-1995 |
| | | JP 3115395 A | 16-05-1991 |
| | | JP 7000791 B | 11-01-1995 |
| | | JP 1978750 C | 17-10-1995 |
| | | JP 3157495 A | 05-07-1991 |
| | | JP 7000792 B | 11-01-1995 |
| | | JP 2108668 C | 21-11-1996 |
| | | JP 3157496 A | 05-07-1991 |
| | | JP 7076351 B | 16-08-1995 |
| | | JP 1978751 C | 17-10-1995 |
| | | JP 3157497 A | 05-07-1991 |
| | | JP 7000793 B | 11-01-1995 |
| | | JP 2055296 C | 23-05-1996 |
| | | JP 3157494 A | 05-07-1991 |
| | | JP 7076350 B | 16-08-1995 |
| | | EP 0421303 A2 | 10-04-1991 |
| | | US 5131674 A | 21-07-1992 |
| DD 246788 A | 17-06-1987 | DD 246788 A1 | 17-06-1987 |
| WO 9812286 A | 26-03-1998 | US 5839311 A | 24-11-1998 |
| | | AU 4057197 A | 14-04-1998 |
| | | CA 2264784 A1 | 26-03-1998 |
| | | DE 69727689 D1 | 25-03-2004 |
| | | EP 0931125 A1 | 28-07-1999 |
| | | JP 2001500560 T | 16-01-2001 |
| | | KR 2000036157 A | 26-06-2000 |
| | | TW 462986 B | 11-11-2001 |
| | | WO 9812286 A1 | 26-03-1998 |